

10/069417

Patentanwälte

JC13 Rec'd PCT/PTO 25 FEB 2002

# **Effert, Bressel und Kollegen**

**European Patent Attorneys · European Trade Mark Attorneys**

---

. PAe Effert, Bressel und Kollegen · Radickestraße 48 · D-12489 Berlin .

Dipl.-Ing. Udo Effert  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Burkhard Bressel  
Dipl.-Ing. Volker Zucker

Radickestraße 48  
D-12489 Berlin  
Tel.: (0)30-670 00 60  
Fax: (0)30-670 00 670

17. Juli 2000

P60113PCT

BR

Atotech Deutschland GmbH

Erasmusstraße 20

10553 Berlin

---

**Verfahren zum Bilden eines Leitermusters auf dielektrischen  
Substraten**

---

## Verfahren zum Bilden eines Leitemusters auf dielektrischen Substraten

Beschreibung:

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bilden eines Leitemusters auf mit einer Metallschicht, vorzugsweise Kupferschicht, überzogenen dielektrischen Substraten.

10

Zur Herstellung von Leitemustern auf elektrischen Schaltungsträgern sind in der Vergangenheit sehr viele unterschiedliche Verfahren vorgeschlagen worden. Beim Panel-Plating-Verfahren wird zunächst eine das gebohrte Leiterplattenmaterial allseitig umschließende Kupferschicht in der für die Leiterstrukturen erforderlichen Dicke erzeugt. Anschließend werden die Bereiche der

15

Leiterplatten-Außenseiten durch eine Resistschicht abgedeckt, die den zu bildenden Leiterstrukturen entsprechen, so daß diese Bereiche beim anschließenden Ätzverfahren erhalten bleiben. Beim Pattern-Plating-Verfahren wird zunächst nur eine dünne Kupferschicht auf dem Leiterplattenmaterial gebildet.

20

Darauf wird beispielsweise eine Photoresistschicht aufgetragen und die Kupferschicht an den Stellen durch Photostrukturierung wieder freigelegt, die den zu bildenden Leiterstrukturen entsprechen. Auf die freigelegten Kupferbereiche wird eine Metallschicht aufgebracht. Anschließend wird die Photoresistschicht entfernt und die freigelegte Kupferschicht weggeätzt. Beim Unterfall des Metallresistverfahrens wird als Galvanoresist eine Metallresistschicht aufgebracht,

25

Diese Verfahren weisen erhebliche Nachteile auf. Insbesondere ist es nicht möglich, unter Produktionsbedingungen Leiterstrukturen mit Strukturbreiten von weniger als 100 µm reproduzierbar herzustellen. Zwar hat es nicht an Versu-

30

chen gefehlt, dieses Ziel zu erreichen. Mit einigen aufwendigen Verfahren und

Ausgangsmaterialien ist es auch gelungen, derartige Schaltungen herzustellen. Für die Massenfertigung kommen derartige Verfahren jedoch nicht in Betracht, da sie zu teuer und aufwendig sind und/oder sehr teure Ausgangsprodukte erfordern. Zur Herstellung von Schaltungen mit Strukturbreiten der Leiterzüge von weniger als 50 µm sind diese Verfahren aber nicht geeignet.

Als alternative Ätzresistschicht wurde auch eine aus Imidazol- oder Benzimidazol-derivaten gebildete Schicht vorgeschlagen. Beispielsweise ist in EP 0 178 864 A2 ein Verfahren zur Herstellung einer mit Kupfer durchkontaktierten Leiterplatte beschrieben, das darin besteht, daß zuerst das gewünschte Schaltungsmuster auf der Kupferkaschierung mit einem alkalilöslichen Resist gebildet wird, anschließend eine Ätzresistschicht durch In-Kontakt-Bringen der Platte mit einer wäßrigen Lösung eines Alkylimidazols an den freiliegenden Stellen gebildet wird, die Platte anschließend getrocknet und das freiliegende Kupfer nachfolgend mit einer alkalischen Ätzlösung durch Ätzen entfernt wird.

In EP 0 364 132 A1 ist erwähnt, daß Lösungen, die zum Bilden einer Schutzschicht gegen das Anlaufen geeignet sind, auch als Ätzresiste verwendet werden können. Derartige Lösungen enthalten Imidazolverbindungen mit einer C<sub>5-21</sub>-Alkylkette und zusätzlich Kupfer- oder Zinkionen.

In EP 0 619 333 A2 sind Verfahren zur Herstellung von Leiterstrukturen beschrieben, bei denen Stickstoff enthaltende Verbindungen verwendet werden, um eine Ätzresistschicht zu bilden. Als Stickstoff enthaltende Verbindungen werden unter anderem mit einer Alkylkette mit mindestens drei Kohlenstoffatomen substituierte Verbindungen aus der Gruppe Imidazole, Benzimidazole, Triazole, Benzotriazole, Pyrrole, Pyrazole, Oxazole, Isoxazole, Thiazole, Benzothiazole, Indole, Adenin, Purin, Chinoline, Pyrazine, Chinazoline, Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Indazole, Kreatinin, Phenazine und Kupferron eingesetzt. Zur Herstellung der Leiterstrukturen wird zuerst ein Negativbild mit einem üblichen alkalisch entfernbaren Resist gebildet, dann die Platte an den freiliegenden Bereichen mit der die Stickstoffverbindungen enthaltenden Ätzresistschicht überzogen und danach der Negativresist wieder entfernt. Anschließend kann die Leiterstruktur durch Ätzen gebildet werden.

In DE 43 39 019 A1 ist ein weiteres Verfahren unter Verwendung einer aus Imidazol- und/oder Benzimidazol entstehenden Schutzschicht beschrieben. In diesem Falle wird die Schutzschicht ausschließlich auf den Lochwänden gebildet, nachdem auf den Leiterplatten-Außenseiten bis an die Lochränder heran eine andere Schicht gebildet worden ist, die die Bildung der Schutzschicht dort verhindert. Wird für diese andere Schicht ein photosensitiver Lack verwendet, so können die Leiterstrukturen durch Photostrukturierung erzeugt werden.

In DE 37 32 249 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Leiterplatten in Subtraktiv/Semiadditiv-Technik mit Bildübertragung auf einem isolierenden Substrat angegeben, bei dem das mit einer Kupferschicht überzogene Substrat zunächst mit einem stromlos und/oder galvanisch abscheidbaren Zinn-Metallresist allseitig beschichtet und der Metallresist anschließend mit Laserstrahlung maskenlos selektiv bestrahlt wird, so daß das Leitemuster als Negativ entsteht. Die freigelegten Kupferbereiche können anschließend durch Ätzen entfernt werden.

In DE 41 31 065 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten angegeben, bei dem auf ein elektrisch isolierendes Substrat nacheinander eine Metallschicht und eine Ätzresistschicht aufgebracht werden, die Ätzresistschicht in den unmittelbar an das spätere Leiterbahnmuster angrenzenden Bereichen durch elektromagnetische Strahlung wieder entfernt wird und die freigelegten Bereiche der Metallschicht bis zur Oberfläche des Substrats derart weggeätzt werden, daß das Leiterbahnmuster und durch Ätzgräben elektrisch davon isolierte Inselbereiche der Metallschicht auf dem Substrat verbleiben. Vorzugsweise wird die Ätzresistschicht durch stromlose Metallabscheidung gebildet. Alternativ dazu kann auch ein organisches Material, beispielsweise ein Elektrotauchlack, verwendet werden. Zur Erzeugung der elektromagnetischen Strahlung wird vorzugsweise ein Laser, insbesondere ein Nd-YAG-Laser eingesetzt. Die Ätzgräben sind 150 µm breit. Beim Ätzen der Metallschicht, vorzugsweise einer Kupferschicht, wird an den Flanken der Ätzgräben eine Unterätzung von jeweils 35 µm festgestellt.

In EP 0 757 885 B1 ist ein Verfahren zur Bildung metallischer Leitermuster mit löt und/oder bondbaren Anschlußbereichen auf elektrisch isolierenden Unterlagen offenbart, bei dem zunächst eine Metallisierung auf die Unterlage und dann eine organische, galvano- und ätzresistente Schutzschicht in einem Elektrotauchbad auf die Metallisierung aufgebracht wird, danach die Schutzschicht in den späteren Anschlußbereichen mittels Laserstrahlung wieder entfernt wird, dann eine ätzresistente, löt- und/oder bondbare Endoberfläche auf die freigelegten Bereiche der Metallisierung galvanisch abgeschieden wird, die Schutzschicht zumindest in den unmittelbar an das spätere Leitermuster angrenzenden Bereichen mittels Laserstrahlung entfernt wird und schließlich die freigelegten Bereiche der Metallisierung bis zur Oberfläche der Unterlage abgeätzt werden. Auch in diesem Falle wird beispielhaft ein Nd-YAG-Laser als Strahlungsquelle genannt. Die gebildeten Ätzgräben weisen eine Breite von 150 µm auf.

Die bekannten Verfahren sind entweder äußerst aufwendig und damit teuer, oder es gelingt nicht, sehr feine Strukturen mit einer Strukturbreite von 50 µm und weniger, insbesondere von höchstens 20 µm, reproduzierbar herzustellen. Die einzige bekannte Möglichkeit besteht darin, von einem Material auszugehen, das eine höchstens 5 µm dicke Kupferschicht aufweist. Jedoch ist es verfahrenstechnisch außerordentlich aufwendig und damit teuer, derartige Materialien herzustellen. Bei Verwendung der üblichen Materialien mit einer dicken Kupferschicht zeigt sich, daß die Leiterstrukturen wegen einer nicht unbeträchtlichen Unterätzung meist keinen rechteckigen Querschnitt aufweisen, so daß deren Auflagefläche auf dem Substrat sehr klein ist und damit die gewünschte Haftfestigkeit der Leiterzüge nicht erreicht wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und insbesondere ein Verfahren zu finden, mit dem eine leichte, auch in der Massenfertigung durchführbare Strukturierung möglich ist, die es erlaubt, feinste Strukturen mit Strukturbreiten von 50 µm und weniger, insbesondere von 20 µm und weniger, reproduzierbar herzustellen. Außerdem sollen die mit den bekannten Verfahren bestehenden Probleme hinsichtlich der weiteren Prozessierbarkeit der fertiggestellten Leitermuster nicht auftreten. Auch die Form der Leiterzüge soll reproduzierbar sein und

5 der Querschnitt einer Rechteckform möglichst nahekommen. Damit soll auch gewährleistet sein, daß die Leiterzüge zur Herstellung hochintegrierter Schaltungen im sogenannten "landless design" an die Metallschicht in den Ausnehmungen sicher ankontaktiert werden. Beim "landless design" werden keine Kupferringe um vorhandene zur elektrischen Verbindung mehrerer Leiterzugebenen dienende Ausnehmungen gebildet. Vielmehr gehen die Leiterzüge ohne Verbreiterung in die Metallisierung der Wände der Ausnehmungen über.

10 Gelöst wird dieses Problem durch das Verfahren nach Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zum Bilden eines Leitermusters auf dielektrischen Substraten.

15 Insbesondere wird das Verfahren eingesetzt, um hochintegrierte Schaltungsträger für die Mikroelektronik zu erzeugen. Das Verfahren kann natürlich auch zur Herstellung anderer Produkte angewendet werden, beispielsweise zur Herstellung von Mikroreaktoren, Speichermedien, Solarkollektoren und Metallmustern auf Kunststoffen zur Erzeugung dekorativer Effekte.

20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein mit einer Metallschicht, vorzugsweise Kupferschicht, überzogenes Substrat verwendet und die Metallschicht nach der erfindungsgemäßen Strukturierung durch Ätzen entfernt, so daß das gewünschte Leitermuster entsteht. Zur Strukturierung der Metallschicht wird

- 25
- a) das Substrat mit einer Schutzschicht beschichtet, die durch Behandeln der Metallschicht mit einer mindestens eine Stickstoff enthaltende Verbindung enthaltenden Lösung gebildet wird, und
  - 30 b) die Schutzschicht anschließend zumindest teilweise in den dem zu bildenden Leitermuster nicht entsprechenden Bereichen durch UV-Strahlung derart abgetragen, daß die Metallschicht freigelegt wird.

Danach kann



c) die freigelegte Metallschicht durch Ätzen entfernt werden.

Als Energiestrahlung wird vorzugsweise Laserstrahlung eingesetzt, da diese Strahlung die geforderten Eigenschaften aufweist, um die äußerst feinen Strukturen herstellen zu können, und da in der Laserstrahlung auch eine genügend hohe Energiedichte erreicht wird, um die Schutzschicht abzutragen.

Zur selektiven Entfernung der Schutzschicht in den freizulegenden Metallschichtbereichen wird vorzugsweise ein Excimer-Laser eingesetzt, der insbesondere gepulst sein kann. Diese Strahlungsquelle ist besonders gut geeignet, um die aus organischem Material bestehenden dünnen Schutzschichten rückstandsfrei abzutragen. Grundsätzlich können auch andere Lasertypen eingesetzt werden. Bei Verwendung dieser Lasertypen kann jedoch nicht gewährleistet werden, daß die Schutzschichten rückstandsfrei entfernt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Leitermuster gebildet werden, die Strukturbreiten der Leiterzüge von 50  $\mu\text{m}$  und weniger und insbesondere von 20  $\mu\text{m}$  und weniger aufweisen. Beispielsweise können Leiterzüge mit einem nahezu rechteckigen Querschnitt mit einer Basisbreite von 15  $\mu\text{m}$  gebildet werden. Die Form des Leiterzug-Querschnitts entspricht im wesentlichen einem Trapez, wobei festgestellt wurde, daß die am Dielektrikum anliegende Basisfläche der Leiterzüge breiter ist als die Oberfläche. Dadurch wird eine große Kontaktfläche der Leiterzüge zum Dielektrikum und damit eine optimale Haftfestigkeit auf dem Substrat erreicht. Die als Unterätzung bezeichnete Steilheit der Leiterzugflanken liegt bei etwa 20  $\mu\text{m}$  breiten und etwa 20  $\mu\text{m}$  hohen Leiterzügen im Bereich von 2,5  $\mu\text{m}$ . Das bedeutet, daß die Basisfläche an jeder Flanke der Leiterzüge um die angegebene Strecke unter der Oberfläche der Leiterzüge hervorragt. Werden beispielsweise Leiterzüge mit einer Basisflächenbreite von 15  $\mu\text{m}$  hergestellt, so ergibt sich eine Breite der Leiterzugoberfläche von etwa 11  $\mu\text{m}$ .

Die Leiterzugbreite kann auch reproduzierbar eingestellt werden. Beispielsweise können Leiterzüge mit einer im wesentlichen konstanten Strukturbreite von etwa 20  $\mu\text{m}$  oder auch weniger (beispielsweise 10  $\mu\text{m}$ ) erhalten werden. Die

Schwankung der Breite liegt jedenfalls innerhalb von etwa  $\pm 1 \mu\text{m}$ . Dadurch wird die elektrische Integrität der gesamten elektrischen Schaltung gesichert, d.h. beispielsweise, daß eine reproduzierbare Impedanz der Schaltung gewährleistet ist.

5

Insbesondere treten bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht die Probleme auf, die mit dem in DE 37 32 249 A1 beschriebenen Verfahren beobachtet werden. Ausfälle beim nachfolgenden Ätzen der freigelegten Kupferschicht werden nicht beobachtet. Alle Oberflächenbereiche der zu bearbeitenden Schaltung, in denen die Schutzschicht durch die Laserbehandlung entfernt wird, können problemlos geätzt werden, ohne daß Reste zurückbleiben. Bei Anwendung des in DE 37 32 249 A1 beschriebenen Verfahrens wird dagegen festgestellt, daß auch nach dem Laserabtrag noch erhebliche Mengen von Zinn in den an sich zuvor von Zinn befreiten Kupferoberflächenbereichen zu finden sind, so daß das Ätzresultat nicht befriedigend ist. Grundsätzlich ist dieses Verfahren nur zur Herstellung von Leiterzügen mit einer minimalen Breite von etwa  $120 \mu\text{m}$  geeignet. Wird versucht, mit diesem Verfahren Schaltungsträger mit Strukturbreiten der Leiterzüge von weniger als  $50 \mu\text{m}$  herzustellen, so werden keine reproduzierbaren Ergebnisse mehr erhalten. Die Form und Breite der Leiterzüge schwankt in sehr weiten Grenzen. Teilweise sind die Zwischenräume zwischen den Leiterzügen sogar entweder miteinander verbunden, oder es werden Unterbrechungen der Leiterzüge beobachtet. Teilweise wurden auch lochfraß-ähnliche Ausätzungen des Leitermusters nach dem Entfernen der Kupferschicht durch Ätzen beobachtet.

25

Außerdem bereiten die mit diesem Verfahren hergestellten Leitermuster häufig Probleme bei nachfolgenden Verfahren, beispielsweise beim Aufbringen einer Lötstopmaske und bei Verfahren, bei denen als Endschichten Nickel/Gold-Schichtkombinationen abgeschieden werden. Im ersten Falle haftet die Maske nicht ausreichend auf den Leiterstrukturen, und im zweiten Falle können die von der Zinnschicht wieder befreiten Kupferstrukturen nicht einwandfrei angeätzt werden, um die Nickel/Gold-Schicht zu bilden. Ferner ist es nicht ohne weiteres möglich, die Zinnschicht nach dem Ätzen aus feinen Bohrungen wieder zu entfernen. Insbesondere bei der Bearbeitung von Substraten mit Sacklöchern

30



stellen sich erhebliche Probleme bei der Entfernung der Zinnschicht aus den Löchern ein. Außerdem müssen sehr teure und abwassertechnisch bedenkliche Ätzlösungen zur Entfernung der Zinnschicht eingesetzt werden.

- 5 Beim Einsatz der in DE 41 31 065 A1 und EP 0 757 885 B1 beschriebenen Verfahren werden keine befriedigenden Ergebnisse bei der Herstellung von Schaltungsträgern mit Leiterzugbreiten von weniger als etwa 75  $\mu\text{m}$  erhalten. In diesem Falle sind die Leiterzugflanken ebenfalls nicht exakt definiert, so daß der weiterführende Versuch, Leiterzüge mit einer Breite von 50  $\mu\text{m}$  und weniger zu
- 10 erzeugen, völlig fehlschlägt. Außerdem wird auch in diesem Falle beobachtet, daß beim Abtragen der organischen Schutzschichten mit der Laserstrahlung Rückstände auf den Metalloberflächen verbleiben, so daß sich Probleme beim nachfolgenden Ätzen ergeben.
- 15 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es ferner problemlos möglich, Schaltungsträger im sogenannten "landless design" herzustellen. Indem der Querschnitt der Leiterzüge reproduzierbar gebildet wird, bestehen keine Probleme bei der Realisierung dieser Technik. Auch lochfraß-ähnliche Ausätzungen im Leitemuster nach dem Ätzen der Kupferschicht werden nicht beobachtet.
- 20 Ferner treten bei der Entfernung der Schutzschicht nach dem Ätzen der Kupferschicht keine Probleme auf. Darüber hinaus kann die Schutzschicht im Gegensatz zu den bekannten Verfahren aus sehr engen Ausnehmungen und sogar Sacklöchern mit verdünnter anorganischer Säure entfernt werden.
- 25 Ferner bestehen keine Probleme bei der weiteren Verarbeitung der geätzten Schaltungsträger, wenn das erfindungsgemäße Verfahren angewendet wird. Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren bereitet das Aufbringen einer Lötstopmaske in diesem Falle ebenso wenig Schwierigkeiten wie die nachträgliche
- 30 Abscheidung einer Nickel/Gold-Endschicht. Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Haftfestigkeit der Lötstopmaske auf den Leiterzügen ausreichend hoch, nach Anwendung der bekannten Verfahren können die Oberflächen der Leiterzüge vor dem Aufbringen der Endschicht dagegen nicht befriedigend geätzt werden.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt, bereitet auch die abwassertechnische Behandlung der beim Entfernen der Schutzschicht entstehenden Flüssigkeiten keine Probleme.

5

Gegenüber den herkömmlichen Strukturierungstechniken unter Verwendung von Photo- oder Siebdruckresisten ist das erfindungsgemäße Abtragsverfahren wesentlich kürzer und beansprucht weniger Verfahrensschritte. Insbesondere ist kein Entwicklungsschritt für die Schutzschicht erforderlich.

10

Zur Herstellung der Schutzschicht werden die Kupferschichten mit einer sauren Lösung in Kontakt gebracht, die vorzugsweise Wasser als Lösungsmittel enthält, gegebenenfalls auch andere Lösungsmittel als Wasser allein, in einer Mischung mit Wasser oder untereinander. Die Lösung enthält mindestens eine Stickstoff enthaltende Verbindung, beispielsweise eine cyclische, vorzugsweise heterocyclische und/oder aromatische Verbindung, insbesondere substituiert mit Alkylseitenketten oder ein Oligomeres oder Polymeres der cyclischen Verbindungen, sowie weitere Bestandteile.

15

20

Als Stickstoff enthaltende Verbindungen werden vorzugsweise mit Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkylgruppen substituierte cyclische Verbindungen eingesetzt, beispielsweise Verbindungen aus den Substanzklassen: Imidazole, Benzimidazole, Triazole, Benzotriazole, Pyrrole, Pyrazole, Oxazole, Isoxazole, Thiazole, Benzothiazole, Indole, Adenin, Purine, Chinoline, Pyrazine, Chinazoline, Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Indazole, Kreatinin, Phenazine, Kupferron, Tetrazole, Thiadiazole, Thiatriazole, Isothiazole sowie deren Derivate, wobei die Alkylgruppen mindestens drei Kohlenstoffatome aufweisen.

25

30

Alternativ können als Stickstoff enthaltende Verbindungen auch Oligomer- oder Polymerketten enthaltende Verbindungen verwendet werden, an die die vorstehend genannten Verbindungen gebunden sind. Beispielsweise bildet Polyvinylimidazol eine äußerst ätzresistente Ätzschrift.

Die Konzentration dieser Stoffe in der Lösung kann beispielsweise im Bereich von 0,001 g/l bis 400 g/l eingesetzt werden, vorzugsweise von 1 g/l bis 50 g/l.

5 Außerdem enthält die die Stickstoffverbindungen enthaltende Lösung mindestens eine Säure, beispielsweise Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, phosphorige Säure, Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Adipinsäure oder Milchsäure.

10 Der pH-Wert der Lösung soll kleiner als 7 sein und liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 5.

Die Lösung kann auch weitere Bestandteile enthalten, beispielsweise basische Substanzen zur pH-Stabilisierung (Pufferung), Kupfer- und/oder andere Schwermetallsalze zur Härtung der Schicht. Als basische Substanzen können  
15 vorzugsweise aliphatische Amine eingesetzt werden, beispielsweise Ethylen-diamin, Monoalkylamine, Dialkylamine und Ethanolamine, wie Mono-, Di- und Triethanolamin.

20 Zur Bildung der Schutzschicht wird die Lösung auf eine Temperatur von vorzugsweise 30°C bis 95°C erwärmt und etwa 2 min bis 10 min lang mit dem Substrat in Kontakt gebracht.

25 In einer Verfahrensvariante wird das Substrat während des In-Kontakt-Bringens mit der Lösung mit einer externen Stromquelle und einer ebenfalls mit der Lösung in Kontakt stehenden Gegenelektrode oder direkt mit einer zweiten Elektrode elektrisch verbunden, die ebenfalls mit der Behandlungslösung in Kontakt gebracht wird. Dabei wird die Schutzschicht durch elektrochemische Reaktion gebildet, indem während des In-Kontakt-Bringens der Kupferschichten mit der die Stickstoff enthaltende Verbindungen enthaltenden Lösung zumindest zeit-  
30 weise eine elektrische Spannung zwischen den Kupferschichten und den Elektroden angelegt wird oder sich auf Grund der Normalpotentialdifferenz der Kupferschichten und der Elektroden derart einstellt, daß die Kupferschichten als

Anode und die Elektrode als Kathode polarisiert werden. Dadurch fließt ein elektrischer Strom zwischen den Kupferschichten und den Elektroden.

5 Die Spannung zwischen der zweiten Elektrode bzw. der Gegenelektrode und dem Substrat wird vorzugsweise im Bereich von 0,5 Volt bis 1,5 Volt eingestellt. Der sich einstellende Strom liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 A/dm<sup>2</sup> und 1 A/dm<sup>2</sup>.

10 Falls keine externe Stromquelle verwendet und das Substrat mit der zweiten Elektrode direkt verbunden wird, wird als Material für die Elektrode ein Metall verwendet, das sich edler als Kupfer verhält, beispielsweise Edelstahl oder Gold.

15 Nach der Bildung der Schutzschicht wird das Substrat getrocknet, um die Schutzschicht zu verfestigen. Hierzu wird das Substrat beispielsweise in einem Umluft-Trockner oder mit diesem Verfahren einer IR-Strahlungsheizung getrocknet. Es kann auch eine Kombination aus Durchlauftrockner und IR-Strahlungsheizung oder Heißluftstrecke eingesetzt werden.

20 Danach wird das Substrat mit UV-Strahlung belichtet, vorzugsweise mit Laserstrahlung. Die Schutzschicht kann dadurch abgetragen werden, daß ein Laserstrahl über die Schutzschicht gefahren wird. Dadurch werden die Bereiche der Schutzschicht entfernt, die dem zu bildenden Leitemuster nicht entsprechen. Der Laser dient dazu, das organische Material der Schutzschicht aufzuschließen und in die Gasphase zu überführen. Als Laser ist vorzugsweise ein gepulster Excimer-Laser geeignet, mit der die Bindungen in den organischen Molekülen (photolytisch) aufgebrochen werden. Die entstehenden gasförmigen Produkte können über geeignete Pumpsysteme aus der unmittelbaren Umgebung des Substrats abgezogen werden, um eine erneute Schichtbildung zu verhindern.

25

30

Zur Abbildung des Leitemusters auf das mit der Metallschicht überzogene Substrat kann insbesondere eine von der UV-Strahlung durchstrahlte Maske eingesetzt werden.

Besonders günstig ist eine Abbildungsanordnung, bei der die Maske beabstan-  
 det zum Substrat in den parallelen Strahlengang des Lasers gebracht wird (off-  
 contact-Verfahren). Das Muster der Maske wird dann direkt auf das Substrat  
 übertragen. Für die Herstellung der Maske wird vorzugsweise eine mit dem  
 5 Leiterzugmuster strukturierte dünne Chromschicht auf einem Quarzträger ver-  
 wendet. Derartige Masken können mit einer Auflösung von etwa  $0,2\ \mu\text{m}$  her-  
 gestellt werden. In den Strahlengang zwischen Maske und Substrat kann ferner  
 eine Abbildungsoptik eingebracht werden, mit der das Maskenbild auf die  
 Schutzschicht vergrößert oder verkleinert abgebildet werden kann. Das Sub-  
 10 strat befindet sich dann nicht im Fokus der Abbildungsoptik. Falls die Maske  
 von dem Laserstrahl nicht vollständig ausgeleuchtet wird, weil der Laserstrahl  
 keinen ausreichend großen Strahlquerschnitt aufweist, kann entweder die Mas-  
 ke senkrecht zum Laserstrahl verfahren oder der Laserstrahl über die Maske  
 gefahren werden, so daß der Laserstrahl sequentiell alle Bereiche der Maske  
 15 erfaßt. Dadurch kann das Muster der Maske abgerastert werden. Wird die Mas-  
 ke verfahren, so wird das Substrat in dazu koordinierter Bewegung ebenfalls  
 verfahren.

In einer alternativen Anordnung kann die Maske auch in direkten Kontakt mit  
 20 der Schutzschichtoberfläche gelegt werden. Dadurch sind Unterstrahlungseffek-  
 te zwar leichter als beim off-contact-Verfahren vermeidbar. Diese Anordnung  
 weist jedoch den Nachteil auf, daß eine Abbildungsoptik zur Vergrößerung oder  
 Verkleinerung des Maskenbildes nicht eingesetzt werden kann. Außerdem kann  
 das Muster der Maske durch geeignetes koordiniertes Verfahren der Maske re-  
 25 lativ zum Substrat nicht mehrfach auf die Schutzschichtoberfläche abgebildet  
 werden. Das Problem der Unterstrahlung bei Anwendung des off-contact-Ver-  
 fahrens kann dadurch weitgehend behoben werden, daß geeignete zusätzliche  
 Blendensysteme zur Ausblendung von Streustrahlung am Rand eingesetzt wer-  
 den.

30

Grundsätzlich kann das Leitermuster auch mit einem fokussierten Laserstrahl  
 ohne Maske auf die Schutzschichtoberfläche "geschrieben" werden (Laser  
 Direct Imageing). Indem ein sehr scharf fokussierter Laserstrahl verwendet  
 wird, aus dem gegebenenfalls auch den Hauptstrahl umgebende Streustrahlung

ausgeblendet wird und der über die Schutzschichtoberfläche verfahren wird, können ebenfalls sehr feine Strukturen in der Schutzschicht gebildet werden (50 µm).

5      Anschließend werden die freigelegten Kupferbereiche in einem Ätzverfahren entfernt. Hierzu wird vorzugsweise eine alkalische Kupferätzlösung (ammoniakalische Kupfer(II)chlorid-Ätzlösung) eingesetzt. Dabei werden die Leitmuster gebildet.

10     Danach wird die Schutzschicht von den gebildeten Kupferstrukturen entfernt. Hierzu wird eine saure Lösung verwendet. Unter anderem kann eine wäßrige Lösung einer anorganischen Säure eingesetzt werden, beispielsweise eine verdünnte Salzsäure- oder Schwefelsäurelösung.

15     Das entstandene Kupfermuster weist scharfkantige, sehr feine Kupferstrukturen auf, die steile und gerade Flanken besitzen.

Die Kupferschichten können in unterschiedlichen Verfahrenstechniken behandelt werden. Beispielsweise können die mit den Kupferschichten versehenen Substrate in die Behandlungslösungen eingetaucht werden, indem sie in Bäder eingesenkt werden, die in Behältern enthalten sind. Eine bevorzugte Methode zum In-Kontakt-Bringen der Substrate mit den Behandlungslösungen besteht darin, daß ein Horizontal-Durchlaufverfahren für die Bildung der Schutzschicht und zur Entfernung der freigelegten Kupferschichten angewendet wird. Dieses

20     Verfahren besteht darin, daß die Substrate in horizontaler Transportrichtung durch eine derartige Anlage hindurchgeführt werden. Dabei werden die Substrate entweder senkrecht oder waagerecht gehalten. Dabei können die Substrate wiederum in einer horizontalen bzw. vertikalen Transportebene geführt werden. Die Lösungen können mittels geeigneter Düsen an die Substratober-

25     flächen herangeführt werden, beispielsweise mit Schwall-, Spritz- oder Sprühdüsen. Mit den Düsen wird eine Zwangsdurchflutung auch feinsten Ausnehmungen gewährleistet.

30



Zur Herstellung der hochintegrierten Schaltungsträger können Basismaterialien eingesetzt werden, die aus einem Dielektrikum bestehen, das an einer oder beiden Seiten mit Kupferschichten versehen ist. Derartige Basismaterialien können zum einen auf herkömmlichem Wege durch Laminieren von Kupferfo-

5 lien mit einem noch nicht ausgehärteten harzgetränkten Glasfasergewebe oder durch Aufgießen oder Auflaminieren von Harz auf ein stabiles Trägersubstrat und Aushärten des Harzes hergestellt werden. Das Trägersubstrat wird vor-

10 zugsweise bereits auf konventionelle Weise als mehrlagiger Schaltungsträger mit gröberen Schaltungsstrukturen, beispielsweise zur Erdung, Stromversor-

gung oder Abschirmung, ausgebildet, die in geeigneter Weise über durchkon-

taktierte Ausnehmungen untereinander und/oder mit Signalverdrahtungsebenen auf den zusätzlich aufgetragenen Dielektrikumlagen elektrisch verbunden sind.

Entsprechend dem Bedarf an Verdrahtungsdichte können die Dielektrikums-

15 schichten ein- oder beidseitig auf das Trägersubstrat aufgetragen werden.

Denkbar sind auch Mehrfachbeschichtungen unter jeweiliger Ausbildung eines Leitemusters in der neuen Lage möglich. Dadurch läßt sich die Signalverdrahtungsdichte nahezu beliebig steigern. Dabei versteht es sich von selbst, daß vor

20 jedem weiteren Aufbau einer zusätzlichen Dielektrikumsschicht das jeweilige Leiterbild fertig ausgebildet sein muß.

Die Kupferschichten in den einzelnen Lagen können durch Metallisierung der Dielektrika hergestellt werden. Metallisierungsverfahren, mit denen ein ausrei-

25 chend hafter Verbund zwischen der Kupferschicht und dem Dielektrikum erzielbar ist, sind bekannt. Beispielsweise kann das Harz nach geeigneter (Ätz)vorbehandlung auf chemischem Wege metallisiert werden. Hierzu wird das Dielektrikum beispielsweise zuerst mit Edelmetallsalzen aktiviert und dann stromlos und gegebenenfalls elektrolytisch verkupfert. In einer anderen Verfah-

30 rensweise kann das Dielektrikum auch mit einem Plasmaverfahren metallisiert werden. Hierzu wird das Dielektrikum zuerst in einer Glimmentladung geätzt und danach - ebenfalls in einer Glimmentladung - mit Edelmetallsalzen beschichtet (PECVD-Verfahren, physikalische Auftragsverfahren, wie Sputtern

usw.), so daß anschließend haftfest Kupfer mit einem stromlosen und gegebenenfalls elektrolytischen Verfahren abgeschieden werden kann.

5 Das elektrolytische Verfahren zum Aufbringen von Kupfer auf das Dielektrikum kann in herkömmlicher Weise mit Gleichstrom, vorteilhafterweise aber auch mit einem Pulsverfahren abgeschieden werden (pulse plating), bei dem uni- oder bipolare Strom- bzw. Spannungspulse angewendet werden. Typischerweise wird eine etwa 10 µm bis 20 µm dicke Kupferschicht gebildet.

10 Zur näheren Erläuterung der Erfindung dienen die nachfolgenden Beispiele:

### Beispiel 1:

15 Eine einseitig mit 17,5 µm dicker Kupferfolie kaschierte Isolierstoffplatte (FR4-Material: mit flammhemmendem Harz getränkte Glasfasermatten, ausgehärtet) wurde in einem galvanischen schwefelsauren Kupferbad (20 g/l  $\text{Cu}^{2+}$  als Kupfersulfat, 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50 mg/l  $\text{Cl}^-$  als NaCl, Glanzbildner, Einebner) auf 20 µm Dicke verstärkt.

20 Anschließend wurde die verkupferte Platte in eine Beschichtungslösung zur Bildung der Schutzschicht eingetaucht. Diese Lösung wies folgende Zusammensetzung auf:

25	2-n-Pentylbenzimidazol	10 g
	Ameisensäure	32 g
	Kupfer(II)chlorid	1,0 g
	Auffüllen mit Wasser auf	1 l.

30 Die Platte wurde 5 Minuten lang in der auf 40°C erwärmten Lösung behandelt, anschließend mit Wasser gespült und danach in einem Umluft-Trockner 10 min lang bei 130°C getrocknet.

Durch die Behandlung mit der Lösung wurde ein dünner (im Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  dicker) organischer Film als Schutzschicht auf der Kupferschicht gebildet.

- 5 In einem Alternativversuch wurde anstelle von 2-n-Pentylbenzimidazol die Verbindung 2-n-Heptylbenzimidazol verwendet. Es wurde dasselbe Ergebnis erhalten.

- 10 Zur Bildung von Leiterstrukturen mit Strukturbreiten von 20  $\mu\text{m}$  wurde die Schutzschicht danach mit einem gepulsten Excimer-Laser mit einer Laser-Ausgangsleistung von 50 W und einer Energiedichte von 150  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  bis 200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  strukturiert. Hierzu wurde eine Maske (strukturierte Chromschicht mit Leitermuster auf einer Quarzplatte) in den Strahlengang des Lasers gebracht. Zwischen der Maske und der Isolierstoffplatte wurde eine Abbildungs-
- 15 optik so positioniert, daß die Isolierstoffplatte von der Optik aus gesehen jenseits des Fokus des Strahles angeordnet war. Das Leitermuster der Maske wurde dadurch mit einem linearen Faktor 2 auf die Schutzschicht abgebildet. Da der Laserstrahl nur einen kleinen Teil der Maske ausleuchtete, wurden die Maske und die Isolierstoffplatte senkrecht zur Strahlachse und in entgegengesetzter Richtung zueinander koordiniert bewegt, so daß das gesamte Leitermu-
- 20 ster sequentiell auf die Schutzschicht abgebildet wurde.

Das beim Laserstrukturieren freigelegte Kupfer wurde dann mit einer ammoniakalischen  $\text{CuCl}_2$ -Ätzlösung entfernt.

25

Im Anschluß daran wurde die organische Schicht in einer 3 Gew.-%igen HCl-Lösung wieder entfernt.

30

Es wurde ein aus Kupferleiterzügen bestehendes Muster gebildet, wobei die Leiterzüge etwa 20  $\mu\text{m}$  Breite (an der Basis) und 20  $\mu\text{m}$  Dicke aufwiesen.

Das Ätzergebnis wurde durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verifiziert: Die Leiterzüge wiesen einen sehr regelmäßigen Querschnitt auf, der trapezförmig ausgebildet war. Die Auflagefläche der Leiterzüge auf dem FR4-

Material war größer als die Oberfläche der Leiterzüge. Die Flanken der Leiterzüge waren regelmäßig, gerade gebildet und so steil, daß die Unterätzung 2,5 µm betrug.

- 5 Einkerbungen, trichterförmige Ausätzungen und andere Unregelmäßigkeiten wurden nicht festgestellt.

10 Diese Ergebnisse wurden sowohl mit der Beschichtungslösung, enthaltend 2-n-Pentylbenzimidazol, als auch mit der Beschichtungslösung, enthaltend 2-n-Heptylbenzimidazol, erhalten.

### Beispiel 2:

15 Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Behandlung in der Benzimidazolösung zur Bildung der Schutzschicht unter Stromfluß durchgeführt wurde. Hierzu wurde eine weitere Elektrode aus platinisiertem Titanstreckmetall mit der Lösung in Kontakt gebracht und zwischen den Kupferschichten und der Elektrode eine Spannung eingestellt, so daß ein Strom von etwa 0,2 A/dm<sup>2</sup> (be-

20

Es wurde dieselbe Lösung zur Bildung der Schutzschicht wie in Beispiel 1 und dieselbe Anordnung zur Bildung des Leitermusters in der Schutzschicht mit dem Excimerlaser verwendet.

25 Das Ätzergebnis war dasselbe wie in Beispiel 1.

### Beispiel 3:

30 Beispiel 2 wurde wiederholt. Allerdings wurde eine Lösung zur Bildung der Schutzschicht verwendet, die kein Kupfer(II)chlorid enthielt.

Das Ätzergebnis war dasselbe wie in Beispiel 1.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Bilden eines Letermusters auf dielektrischen Substraten, bei dem

5

a) ein mit einer Metallschicht überzogenes Substrat mit einer Schutzschicht beschichtet wird, die durch Behandeln der Metallschicht mit einer mindestens eine Stickstoff enthaltende Verbindungen enthaltenden Lösung gebildet wird,

10

b) die Schutzschicht zumindest teilweise in den dem zu bildenden Letermuster nicht entsprechenden Bereichen durch UV-Strahlung derart abgetragen wird, daß die Metallschicht freigelegt wird, und

c) die freigelegte Metallschicht durch Ätzen entfernt wird.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Letermuster auf einem mit einer Kupferschicht überzogenen Substrat gebildet wird.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Laserstrahlung als UV-Strahlung eingesetzt wird.

20

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht in den freizulegenden Metallschichtbereichen in Verfahrensschritt b) unter Verwendung eines gepulsten Excimer-Lasers entfernt wird.

25

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine von der UV-Strahlung durchstrahlte Maske zur Abbildung des Letermusters auf das mit der Metallschicht überzogene Substrat eingesetzt wird.

30

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stickstoff enthaltenden Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe der Verbindungen, bestehend aus mit Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkylgruppen substituierten Imidazolen, Benzimidazolen, Triazolen, Benzotriazolen, Pyrrolen, Pyrazolen, Oxazolen, Isoxazolen, Thiazolen, Benzothiazolen, Indolen, Adenin, Purin, Chinolinen, Pyrazinen, Chinazolinen, Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Indazolen, Kreatinin, Phenazinen, Kupferron, Tetrazolen, Thiadiazolen, Thiatriazolen, Isothiazolen sowie deren Derivaten, wobei die Alkylgruppen mindestens drei Kohlenstoffatome aufweisen.

10

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stickstoff enthaltenden Verbindungen Oligomer- oder Polymerketten enthalten, an die Verbindungen gebunden sind, die ausgewählt werden aus der Gruppe der Verbindungen, bestehend aus mit Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkylgruppen substituierten Imidazolen, Benzimidazolen, Triazolen, Benzotriazolen, Pyrrolen, Pyrazolen, Oxazolen, Isoxazolen, Thiazolen, Benzothiazolen, Indolen, Adenin, Purin, Chinolinen, Pyrazinen, Chinazolinen, Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Indazolen, Kreatinin, Phenazinen, Kupferron, Tetrazolen, Thiadiazolen, Thiatriazolen, Iso-thiazolen sowie deren Derivaten, wobei die Alkylgruppen mindestens drei Kohlenstoffatome aufweisen.

15

20

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht durch In-Kontakt-Bringen der Metallschichten mit einer wäßrigen, sauren Lösung der mindestens einen Stickstoff enthaltenden Verbindung gebildet wird.

25

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lösung zur Bildung der Schutzschicht mindestens eine Säure enthält, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, phosphorige Säure, Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Adipinsäure und Milchsäure.

30



10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht durch elektrochemische Reaktion gebildet wird, indem während des In-Kontakt-Bringens der Metallschichten mit der die Stickstoff enthaltende Verbindungen enthaltenden Lösung zumindest zeitweise  
5 eine elektrische Spannung zwischen den Metallschichten und mit der Lösung in Kontakt gebrachten Elektroden angelegt wird oder sich auf Grund der Normalpotentialdifferenz der Metallschichten und der Elektroden derart einstellt, daß die Metallschichten als Anode und die Elektrode als Kathode polarisiert werden, so daß ein elektrischer Strom zwischen den Metallschichten und den Elektroden fließt.  
10
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die freigelegte Metallschicht mit einer alkalischen Metall-Ätzlösung entfernt wird.  
15
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Horizontal-Durchlaufverfahren für die Bildung der Schutzschicht und die Entfernung der freigelegten Metallschichten angewendet wird.
- 20 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht nach dem Entfernen der Metallschicht abgetragen wird.

## **Verfahren zum Bilden eines Leitemusters auf dielektrischen Substraten**

### **Zusammenfassung:**

- 5 Zum Bilden eines Leitemusters auf dielektrischen Substraten wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem a) ein mit einer Metallschicht überzogenes Substrat mit einer Schutzschicht beschichtet wird, die durch Behandeln der Metallschicht mit einer mindestens eine Stickstoff enthaltende Verbindung enthaltenden Lösung gebildet wird, b) die Schutzschicht zumindest teilweise in den dem zu bildenden Leitemuster nicht entsprechenden Bereichen durch UV-Strahlung derart abgetragen wird, daß die Metallschicht freigelegt wird, und c) die freigelegte Metallschicht durch Ätzen anschließend entfernt wird. Mit diesem Verfahren können äußerst feine Leitemuster auf dielektrischen Substraten reproduzierbar hergestellt werden.
- 10